

1/7/3

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013726789 **Image available**

WPI Acc No: 2001-211019/200121

Bonding of cationic or radical-and-cationic hardening materials to hard wet substrates, especially teeth, comprises using an adhesive containing unsaturated acid initiator and a cationic-polymerisable component

Patent Assignee: ESPE DENTAL AG (ESPE-N); 3M ESPE AG (MINN)

Inventor: GRUPP H M; GUGGENBERGER R; LUCHTERHANDT T

Number of Countries: 095 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200110388	A1	20010215	WO 2000EP7272	A	20000728	200121 B
DE 19937091	A1	20010222	DE 199037091	A	19990806	200121
AU 200066982	A	20010305	AU 200066982	A	20000728	200130
EP 1200036	A1	20020502	EP 2000954572	A	20000728	200236
			WO 2000EP7272	A	20000728	
EP 1200036	B1	20040114	EP 2000954572	A	20000728	200406
			WO 2000EP7272	A	20000728	
DE 50005032	G	20040219	DE 5032	A	20000728	200414
			EP 2000954572	A	20000728	
			WO 2000EP7272	A	20000728	
US 6767935	B1	20040727	WO 2000EP7272	A	20000728	200449
			US 200248943	A	20020617	

Priority Applications (No Type Date): DE 199037091 A 19990806

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200110388 A1 G 25 A61K-006/00

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

DE 19937091 A1 A61K-006/08

AU 200066982 A A61K-006/00 Based on patent WO 200110388

EP 1200036 A1 G A61K-006/00 Based on patent WO 200110388

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

EP 1200036 B1 G A61K-006/00 Based on patent WO 200110388

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 50005032 G A61K-006/00 Based on patent EP 1200036

Based on patent WO 200110388

US 6767935 B1 C08F-002/46 Based on patent WO 200110388

Abstract (Basic): WO 200110388 A1

NOVELTY - Cationic or radical-and-cationic hardening materials are fixed to a water-containing hard substrate of an adhesive, comprising:

- (i) a cationic polymerisation initiator that comprises an unsaturated carboxylic acid (or anhydride or acid chloride), an unsaturated organo-phosphoric, -phosphonic or -sulfonic acid (or ester) or an inorganic acid of pK_S below 4.90; and
- (ii) a cationic-polymerisable component.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a kit comprising an adhesive made up of (i) and (ii).

USE - The invention is used in bonding dental materials to (preferably non-etched) teeth (claimed), with the material being

- polymerised by exposure to electromagnetic irradiation, especially
- light with a 350-1,000 nm wavelength.

ADVANTAGE - By using the above unsaturated acids the problems associated with prior-art adhesive systems are overcome and good adhesion to water-containing substrates such as dentine is achieved.

pp; 25 DwgNo 0/0



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 37 091 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 199 37 091.5
⑦② Anmeldetag: 6. 8. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
A 61 K 6/08
C 09 J 11/00
C 09 J 201/00
C 09 J 4/00
C 09 J 163/00
C 08 F 2/00
C 08 G 65/02
C 08 J 3/00

DE 199 37 091 A 1

⑦① Anmelder:
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE

⑦④ Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:
Luchterhandt, Thomas, Dr., 82152 Krailling, DE;
Grupp, Hendrik M., Dipl.-Ing., 82205 Gilching, DE;
Guggenberger, Rainer, Dr., 82211 Herrsching, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	44 39 485 C2
DE	197 14 324 A1
DE	196 48 283 A1
EP	06 78 533 A2
WO	99 03 444 A1
WO	98 47 047 A1
WO	98 47 046 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Adhäsivsysteme II

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i), die fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten und ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigten Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigten Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigten Sulfonsäuren und deren Estern und starken anorganischen Säuren, und mindestens einer Komponente ii), die kationisch polymerisierbar ist, für die Befestigung von radikalisch oder kationisch oder radikalisch und kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltendem Hartgewebe.

DE 199 37 091 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Adhäsivsysteme auf Basis von kationisch härtenden Verbindungen und ihre Verwendung.

5 In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propan (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykol-dimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-A-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Dentalmassen ist aber der durch die Polymerisation auftretende hohe Volumenschwund. Dieser kann beispielsweise durch den Einsatz von ringöffnenden Monomeren, wie zum Beispiel den kationisch härtenden Epoxiden, minimiert werden.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 15 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Bowen beschreibt eine Masse, enthaltend Quarzsand und ein aliphatisches Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether), die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufweist [J. Dent. Res. 35, 1956, 360-379]. Die Fa. Ciba beschreibt im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol-A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet werden. Die Schriften DE-A-196 48 283, WO/96/13538 und WO/95/30402 20 beschreiben ebenfalls polymerisierbare Dentalmassen auf Basis von Epoxiden und deren Verwendung.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

25 Ursache dafür ist die Tatsache, daß die Aushärtung dieser kationisch polymerisierenden Massen durch Wasser inhibiert wird und die Zahnhartsubstanz, beispielsweise im Dentin, ca. 11 bis 16 Gewichtsprozent Wasser enthält (G.-H. Schumacher et. al., Anatomie und Biochemie der Zähne, Gustav Fischer Verlag, 1990, 4. Auflage). So ist es leicht zu erklären, daß beispielsweise Formulierungen von dentalen Füllungsmaterialien auf Epoxidbasis keine Eigenhaftung auf Dentin zeigen können und so die Verwendung solcher Materialien nicht möglich war.

30 Zur Befestigung von dentalen Füllungsmaterialien auf (Meth-)Acrylatbasis – also radikalisch härtenden Systemen – werden sog. Adhäsivsysteme verwendet.

Die Qualität dieser Adhäsivsysteme spiegelt sich in den folgenden Kriterien wieder:

- Vollständige Haftung an der Zahnhartsubstanz ohne Fehlstellen ("Versiegelung");
- 35 – Vollständige Haftung an dem Füllungsmaterial,
- Dauerhafter Verbund.

Eine Aushärtung von kationisch vernetzenden Systemen auf der Zahnhartsubstanz aus wegen des zuvor genannten Wassergehaltes des Zahnes nicht zu erwarten. Auf dem Markt ist zu keiner Zeit ein Adhäsivsystem auf kationisch vernetzender Basis für (auch) kationisch härtende Massen kommerziell verfügbar gewesen.

40 Die DE-A-197 43 564 beschreibt zwar strahlenhärtbare Haftvermittler – sog. Primer-Zusammensetzungen auf der Basis von lösungsmittelfreien, kationisch und/oder radikalisch härtbaren Vernetzungssystemen, doch werden diese nur zur Beschichtung von wasserfreien Materialien, beispielsweise Kunststoffen, wie Polyvinylidenchlorid (PVDC) oder Silikon, verwendet.

45 Die WO/98/470 46 beschreibt photopolymerisierbare Mischungen auf Epoxidbasis, enthaltend ein Epoxidharz, ein Iodoniumsalz, ein im sichtbaren Licht sensible Übertragungsmolekül und einen Elektronendonator und beansprucht deren Verwendung als dentales Adhäsivsystem. Es zeigt sich jedoch, daß mit solchen Mischungen auf der Zahnhartsubstanz keine Haftung zu kationisch härtenden Mischungen zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1-3 der vorliegenden Schrift).

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Adhäsivsysteme zur Verfügung zu stellen, die auf einem kationischen Vernetzungssystem beruhen und fähig sind kationisch oder radikalisch vernetzende Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie beispielsweise Zahn, zur Haftung zu bringen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i) die fähig ist eine kationische Polymerisation zu starten und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 55 starken anorganischen Säuren, ungesättigten Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigte Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigte Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigte Sulfonsäuren und deren Estern, und mindestens einer Komponente ii), die kationisch polymerisierbar ist.

Überraschenderweise wurde gefunden und wird hier gezeigt, daß bei der Verwendung von kationisch polymerisierbaren Adhäsivsystemen mit Photopolymerisationsinitiatoren, wie sie beispielsweise in der WO/98/47046 beschrieben sind, 60 zur Befestigung von kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, eine ausreichende Haftung nicht zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1-3 der vorliegenden Schrift). Dies gelingt nur, wenn Adhäsivsysteme verwendet werden, die die oben erwähnten und im Nachfolgenden beschriebenen, speziellen Säuren enthalten.

Zusätzlich können die in der genannten WO/98/470 46 beschriebenen Photopolymerisationsinitiatoren, bestehend aus einem Iodoniumsalz, einem im sichtbaren Licht sensiblen Übertragungsmolekül und einem Elektronendonator, sowie beispielsweise die in der DE-A-197 36 471 und DE-A-197 43 564 beschriebenen Initiatoren für die kationische Polymerisation, 65 enthalten sein.

Des weiteren wurde gefunden und wird hier gezeigt, daß eine besonders vorteilhafte Methode zur Befestigung genannter Materialien auf genannten Hartgewebe, darin besteht als Säuren, radikalisch vernetzbare Materialien zu verwenden.

den und zusätzlich eine radikalische Vernetzung durchzuführen. So bleiben die kationisch vernetzbaren Gruppen für ein Copolymerisation mit dem Füllungsmaterial in der Grenzschicht größtenteils erhalten.

Ein weiterer für die Haftung förderlicher Effekt dieser Reaktionsführung, ist die Ausbildung der bei radikalisch vernetzenden Systemen bekannterweise entstehenden "Schmierschicht". Diese kommt durch die Sauerstoffinhibierung zustande und sorgt für eine optimale Vermischung in der Grenzfläche zwischen Adhäsiv und Füllungssystem.

Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

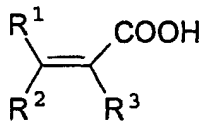
Die adhäsiven Mischungen welche die beschriebenen Vorteile bei erfindungsgemäßer Verwendung aufweisen, enthalten als Bestandteil i) vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 80 Gew.-% eines Initiatorsystems, das aus den oben beschriebenen speziellen Säuren ausgewählt ist, und als Bestandteil ii) vorzugsweise 5 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99,90 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 99,90 Gew.-% eines kationisch polymerisierbaren Materials.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Säuren selbst radikalisch polymerisierbar, und die Gesamt Mischung enthält zusätzlich einen Initiator, der befähigt ist, die radikalische Polymerisation zu starten.

Als Komponente i) kommen folgende kationische Initiatoren in Betracht:

- Ungesättigte Carbonsäuren, d. h. ein- oder mehrfach ungesättigte organische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, oder deren Vorstufen, die mit Wasser Säuren bilden können, wie z. B. Anhydride oder Säurechloride, insbesondere auch saure Methacrylsäureester oder Amide.

Bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der folgenden Formel:



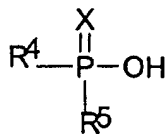
in welcher bedeuten:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{- Alkyl- oder -Cycloalkylreste}$, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen.

Ebenso können Säuren, wie die 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure oder ihre Anhydride (Takeyama, M. et al., J. Jap. Soc. f. Dent. App. A. Mat. 19, 179 (1978)), oder die Umsetzungsprodukte von Trimellitsäurechloridanhydrid mit aminischen, thiolischen oder hydroxylichen (Meth-)Acrylsäureestern, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylenmethacrylat oder Methacryloxy-ethyl-o-phthalat, verwendet werden.

- Ungesättigte Phosphor- und Phosphonsäuren. Bevorzugt sind z. B. ungesättigte organische Ester der Monofluorophosphorsäuren, wie sie beispielsweise in der US-A-3 997 504 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester von Säuren des Phosphors, die Chlor oder Brom direkt am Phosphor gebunden enthalten, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 058 483 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester der Phosphorsäure, die als cyclische Pyrophosphate (Anhydride) vorliegen, wie sie beispielsweise in der DE-A-30 48 410 beschrieben sind und ungesättigte organische Ester von Phosphor- oder Phosphonsäuren, wie sie beispielsweise in den DE-A-27 11 234 und DE-A-3 150 285 beschrieben sind. Genauso bevorzugt sind die hydrolysestabilen, polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren der DE-A-197 46 708.

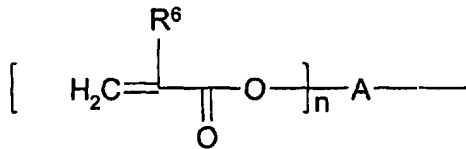
- Weiterhin sind geeignete phosphorsäuregruppenhaltige Monomere beispielsweise in den US-A-4 182 035, US-A-4 222 780, US-A-4 235 633, US-A-4 359 117 und US-A-4 368 043 sowie in der EP-A-0 084 407 beschrieben. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester gemäß folgender Formel verwendet:



in welcher bedeuten:

$\text{X} = \text{O}, \text{S};$

R^4 und R^5 unabhängig voneinander H, OH, oder C_1 bis C_{25} -Alkyl oder -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C_6 bis C_{12} -, oder/und heterocyclische C_4 bis C_{12} -Reste, oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R^4 und R^5 auch unabhängig voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können, oder



wobei

R^6 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet,

n eine ganze Zahl ≥ 1 ist, und

A einen zweiwertigen C₁- bis C₂₅- Alkylen- oder Cycloalkylenrest, ggf. substituiert oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder einen aromatischen C₆ bis C₁₂-Rest oder/und heteracyclischen C₄ bis C₁₂-Rest mit N, O, S, oder P und ggf. substituiert mit Halogen, bezeichnet, mit der Maßgabe daß der R⁶ enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.

– Substituierte, ungesättigte Sulfonsäuren und deren Ester.

– Anorganische Säuren, wie Mineralsäuren, insbesondere Phosphorsäure und Flußsäure, Supersäuren wie HSbF₆ oder HBF₄, Lewisäuren wie BF₃-Addukte, Metallsalze wie FeCl₃, ZnCl₂, oder Komplexsäuren oder Vorstufen von Säuren, wie Säurechloride oder Anhydride.

Die vorher genannten kationischen Initiatorsysteme können alleine oder auch in Mischungen eingesetzt werden, wobei die Aufzählungen beispielhaft und in keiner Weise abschließend zu verstehen sind.

Als Komponente ii) können in den erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen kationisch härtende Materialien verwendet werden, die aus folgenden Gruppen ausgewählt sind. Dabei ist auch diese Aufzählung beispielhaft und nicht abschließend zu verstehen.

– Epoxidharze, wie sie beispielsweise in der DE-A-196 48 283 A1 beschrieben sind, insbesondere 1,3,5,7-Tetraakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.

– Spiro-ortho-carbonate, wie beispielsweise 3,9-Diethyl-3,9-dipropionyloxymethyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5,5]undecan, 2,8-Dimethyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5,5]undecan, oder 5,5-Diethyl-19-oxadispiro[1,3-dioxan-2'-1,3-dioxan-5',4"-bicyclo[4.1.0]heptan, oder wie sie beispielsweise in der US-A-5 556 896 beschrieben sind, oder Spiro-ortho-ester, oder Oxetane wie sie beispielsweise in der DE-A-197 36 471 S. 3f. beschrieben sind oder Vinyl-ether, wie beispielsweise Alkyl- oder Cycloalkylvinylether, Ethylenglycoldivinylether, Triethylenglycoldivinylether, Glycidylvinylether oder Butandiolvinylether.

Die vorher genannten Materialien können allein oder auch in Mischungen eingesetzt werden.

Außerdem können radikalisch härtende Verbindungen zugemischt werden. Typische Monomere bzw. Präpolymere, die nach dem Radikalkettenmechanismus aushärten und in der Komponente ii) vorhanden sein können, sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind z. B. allgemein ein- und multifunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglycolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch die langkettigen Monomere der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-Adiethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-diacryl- und -dimethacrylsäureester Verwendung finden. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-A-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans. Es können auch Gemische der genannten Monomeren verwendet werden.

Sind zusätzlich ethylenisch ungesättigte Gruppen in der Komponente i) enthalten oder radikalisch polymerisierbare Verbindungen zugemischt, so können auch obligatorisch zusätzlich radikalische Initiatoren verwendet werden.

Die radikalbildenden Initiatoren, welche in den Mischungen enthalten sein können, sind in der Literatur beschrieben (z. B. J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1995 oder auch J.-P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993). Sie können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen sein, wie beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin, Peroxid/Barbitursäurederivate oder Peroxid/Säuren u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z. B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivsysteme können auch Füllstoffe, Farbstoffe, Fließmodifikatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, ionenabgebende Substanzen, bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen, die Röntgenopazität erhöhende Verbindungen oder weitere Modifikatoren enthalten.

Als Verdünnungsmittel sind bevorzugt Lösungsmittel wie Dialkylketone (z. B. Aceton, Methyl-ethylketon), Acetylaceton oder Alkohole (z. B. Ethanol, Propanol) oder auch dünnfließende polymerisierbare Substanzen wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat.

Als Füllstoffe sind beispielsweise Stoffe geeignet, wie sie in üblichen Dentalmaterialien verwendet werden, besonders bevorzugt Quarz, Aerosile, hochdisperse Kieselsäuren, organische Füllstoffe oder Glas oder Mischungen dieser Stoffe oder auch solche wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 (Seite 10, Zeile 48–59) beschrieben sind.

Bei den ionenabgebenden Substanzen sind solche bevorzugt, die die Freisetzung von Fluoridionen ermöglichen, wie beispielsweise Fluoridsalze der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie z. B. Natriumfluorid oder Calciumfluorid, oder komplexe Fluoridsalze, wie z. B. KZnF₃, oder wie sie in der EP-A-0 717 977 beschrieben werden, Fluorid abgebende Gläser, sowie Mischungen dieser Fluoridionenquellen.

Außerdem können zusätzlich nicht polymerisierbare Säuren enthalten sein, vorzugsweise eine Carbonsäure, Phos-

phorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfinsäure, Sulfensäure, Mineralsäure, Lewissäure oder Komplexsäure.

Als bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen können beispielsweise Chlorhexidin, Pyridiniumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen, wie beispielsweise β -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Ansamycine, Kanamycine, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide, Polypeptid-Antibiotika, Chemotherapeutika, wie Sulfonamide, insbesondere Taurolidin, Dihydrofolatreduktase-Hemmstoffe, Nitrofurantoin-Derivate oder Gyrasehemmer verwendet werden. 5

Enthalten die adhäsiven Mischungen über die Komponenten i) und ii) hinaus Zusatzstoffe, so können diese in den Mengen von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-% einzeln oder gemischt vorhanden sein, wobei die Mischung so zubereitet werden, daß sie sich mit den Komponenten i) und ii) zusammen insgesamt zu 100 Gew.-% ergänzen.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen auch für die Befestigung von rein radikalisch härtenden Materialien verwendet werden. Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als Ausführungsbeispiele und in keiner Weise limitierend zu verstehen sind. 10

Die Haftmessungen werden auf Rinderdentin durchgeführt und sind auf Rinderschmelz noch wesentlich höher.

Haftmessung an Rinderzähnen durch adhäsive Befestigung eines Füllungsmaterials 15

Die Überprüfung des Haftverbundes erfolgte durch einen Haftabzugsversuch an Rinderzähnen. Pro Versuch wurden 5 frisch extrahierte Rinderzähne mittels Schleifpapier soweit abgeschliffen, daß eine ausreichend große freiliegende Dentinfläche entstand. Auf diese Flächen wurden jeweils Wachsplättchen mit einem ausgestanzten Loch von 6 mm geklebt, um eine standardisierte Haftfläche zu erhalten. Dann wurde die Prüffläche in Anlehnung an das praxisübliche Vorgehen mittels einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzel Minitip®, Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt und anschließend mit Wasser abgespült. Auf die derart vorbereiteten Dentinflächen wurde eine zur vollständigen Benetzung der Prüfoberfläche ausreichende Menge der Versuchsmischungen mit einem Microbrush 20 sec. lang eingearbeitet, kurz mit Druckluft verblasen und mittels eines Lichtpolymerisationsgerätes (Elipar Highlight®, Fa. ESPE) für 20 Sekunden polymerisiert. Anschließend wurde das kationisch härtende Füllungsmaterial (entweder das kationische Füllungsmaterial, dessen Herstellung nachstehend beschrieben ist, oder handelsübliches Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)) in die Aussparungen der Wachsplättchen eingebracht und durch 40 sec. Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen. 20 25

Die dabei ermittelten Haftwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen. 30

Herstellung eines kationisch härtenden Füllungsmaterials

In einem Dreifingerknetter werden die folgenden Bestandteile zu einer homogenen Paste geknetet. Man verwendet auf 100 g Paste: 35

- 75,000 Gew.-% (75,000 g) Quarz (mittlere Korngröße 0,9 μ m, wurde mit 5 Gew.-% Glycidioxypropyltrimethoxysilan silanisiert);
- 0,525 Gew.-% (0,525 g) 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis-(penta-fluorophenyl)borat;
- 0,223 Gew.-% (0,223 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 3,4-Epoxy cyclohexyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan. 40 45

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt: 50

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 38,920 Gew.-% (3,892 g) 10-Methacryloyloxyethylphosphat;
- 9,380 Gew.-% (0,938 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,600 Gew.-% (0,060 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,450 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt); 55 60

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 2

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxy cyclohexyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat;
- 38,920 Gew.-% (3,892 g) 10-Methacryloyloxyethylphosphat;
- 9,380 Gew.-% (0,938 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz); 65

- 0,600 Gew.-% (0,060 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,450 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);

5

Erfindungsgemäße Adhäsivmischung 3

Bei diesem Versuch wurde nicht mit einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzel Minitip®, Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt, sondern eine zur Benetzung der Oberfläche ausreichende Menge an 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan mit einem Microbrush 20 sec. lang einmas-
 10 siert, kurz mit Druckluft verblasen und dann eine 5 gewichtsprozentige Lösung aus HSbF₆ in Ethanol aufgetragen und mit Druckluft verblasen. Anschließend wurde das kationisch härtende Füllungsmaterial in die Aussparungen der Wachs-
 plättchen eingebracht und durch 40 sec. Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüf-
 körper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick
 Universalprüfmaschine) abgezogen.

15

Herstellung der Vergleichsmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander ver-
 mischt:

20

- 97,300 Gew.-% (9,730 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsals);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 25 - 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 2

30 Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander ver-
 mischt:

- 97,300 Gew.-% (9,730 g) 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsals);
- 35 - 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 3

40

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 3 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander ver-
 mischt:

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat;
- 45 - 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsals);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

50

55

60

65

Tabelle 1

Haftung der in den Beispielen beschriebenen Adhäsivmischungen

Adhäsivmischung	Füllungsmaterial	Dentinhaftung [MPa]*
Adhäsivmischung 1	Kationisch härtend	3,5
Adhäsivmischung 2	Kationisch härtend	3,7
Adhäsivmischung 3	Kationisch härtend	2,4
Vergleichsmischung 1	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 1	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0
Vergleichsmischung 2	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 2	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0
Vergleichsmischung 3	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 3	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0

* Mittelwert aus je 5 Messungen

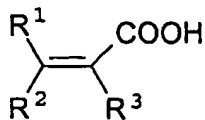
Patentansprüche

1. Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i) die fähig ist eine kationische Polymerisation zu starten und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigte Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigte Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigte Sulfonsäuren und deren Estern und starken anorganischen Säuren, und mindestens einer Komponente ii), die kationisch polymerisierbar ist, für die Befestigung von kationisch oder radikalisch und kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente i) in Anteilen von 0,01 bis 95 Gew.-%, und die Komponente ii) in Anteilen von 5 bis 99,99 Gew.-% vorliegt.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien Dentalmaterialien und das Hartgewebe Zahn ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls zusätzlich folgende Komponenten enthalten sind:
 - iii) ein weiterer radikalischer und/oder kationischer Polymerisationsinitiator oder Mischungen daraus;
 - iv) ein Verdünner
 - v) ein Füllstoff
 - vi) eine Fluoridionenquelle
 - vii) eine Säure, die keine Doppelbindung enthält

viii) ein bakterizid oder antibiotisch wirkendes Mittel.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente i) ausgewählt wird aus:

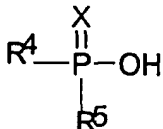
– ungesättigten Carbonsäuren der Formel:



in welcher bedeuten:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylreste}$, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen.

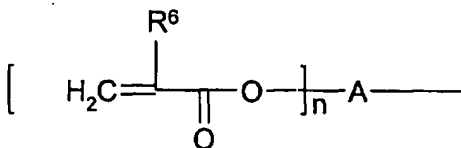
– ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester oder Phosphonsäureester der Formel:



In welcher bedeuten:

$\text{X} = \text{O}, \text{S};$

R^4 und R^5 unabhängig voneinander H, OH, oder C_1 bis C_{25} -Alkyl oder -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C_6 bis C_{12} -, oder/und heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste, oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R^4 und R^5 auch unabhängig voneinander an den Phosphor gebunden sein können, oder einen Rest der Formel



wobei R^6 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet und n eine ganze Zahl ≥ 1 ist, und

A ein zweiwertiger $\text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylrest}$ ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis C_{12} -Reste oder heterocyclische C_3 bis C_{12} -Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, bedeutet,

mit der Maßgabe daß der R^6 enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung verwendet wird, bestehend aus:

Komponente i)

Komponente ii)

eine beliebige Mischung der Komponenten iii) bis viii), wobei aber mindestens eine dieser Komponenten enthalten sein muß.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung durch Zufuhr von elektromagnetischer Strahlung polymerisiert wird, vorzugsweise durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 bis 1000 nm.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar nach dem Aufbringen der Mischung die Zahnhartsubstanz mit nur oder auch kationisch polymerisierbarem Material polymerisierbarem Material überschichtet wird.

9. Verwendung nach einem 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor Aufbringen des Adhäsivsystems die Zahnhartsubstanz nicht geätzt wird.